

**MANUFACTURE OF LIGHT EMITTING ELEMENT**

**Patent number:** JP2224377  
**Publication date:** 1990-09-06  
**Inventor:** WATANABE MISUZU  
**Applicant:** MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** H01L21/205; H01L33/00; H01L21/02; H01L33/00; (IPC1-7): H01L21/205; H01L33/00  
- **European:**  
**Application number:** JP19890045775 19890227  
**Priority number(s):** JP19890045775 19890227

**Report a data error here**

**Abstract of JP2224377**

**PURPOSE:** To improve a light emitting layer in a light emitting property and to give full scope to its property by a method wherein an amorphous carbon film obtained through a sputtering method is used as a light emitting layer and an amorphous silicon carbide formed through a plasma CVD method is used as an injection layer of holes and electrons. **CONSTITUTION:** An a-C:H film or an a-CsC:H film obtained through a sputtering method is used as a light emitting layer. Therefore, the light emitting property of the light emitting layer can be controlled by changing a sputtering condition, so that the light emitting layer, which meets requirements and has a large optical energy gap, can be easily obtained. An a-SiC film formed through a plasma CVD method is utilized as an injection layer of holes and ions, so that the injection layer having the target characteristics concerning an optical energy gap and resistivity can be easily formed, and electrons and holes are injected well into the injection layer even if the light emitting layer and the injection layer are joined together through a hetero-junction. By this setup, a-C:H film or a light emitting layer is able to fully display its property.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-224377

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>H 01 L 33/00  
21/205

識別記号

A

庁内整理番号

7733-5F  
7739-5F

⑬ 公開 平成2年(1990)9月6日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 発光素子の製造方法

⑯ 特 願 平1-45775

⑰ 出 願 平1(1989)2月27日

⑱ 発 明 者 渡 辺 三 鈴 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会社明電舎内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 明 電 舎 東京都品川区大崎2丁目1番17号

⑳ 代 理 人 弁理士 志賀 富士弥 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

発光素子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 真空容器内に独立して電力印加できる2組の非対称平行平板電極が配設され、該真空容器外部にプラズマ閉じ込め制御用ソレノイドを備えてなる薄膜作製装置の前記電極のターゲット部側にグラファイトを載置し、炭化水素ガスと水素化ケイ素ガスとp型不純物ガスとを含む低圧の反応ガスを真空容器内でグロー放電させて分解ガスを重合させるプラズマ化学的蒸着法(CVD)を行い、これにより生成されたp型のアモルファス炭化ケイ素膜よりなる正孔注入層と、

前記薄膜作製装置の前記電極のターゲット部側

にグラファイトを載置し、低圧の水素ガスを導入した真空容器内に電圧を印加して固体炭素系物質よりなるターゲットに水素ガスのエネルギー粒子を衝突させるスパッタ法を行い、これにより生成されたアモルファス炭素系膜よりなる発光層と、前記薄膜作製装置の前記電極のターゲット部側にグラファイトを載置し、炭化水素ガスと水素化ケイ素ガスとn型不純物ガスとを含む低圧の反応ガスを真空容器内でグロー放電させて分解ガスを重合させるプラズマ化学蒸着法(CVD)を行い、これにより生成されたn型のアモルファス炭化ケイ素膜よりなる電子注入層とを順に積層すること

を特徴とする発光素子の製造方法。  
(2) 前記薄膜作製装置は、真空容器内にプラズマ流の制御に供される可動プラズマ整流部を備え

ると共に、2組の非対称平行平板電極はアノード電極がカソード電極より小さく、さらに基板ホルダがアノード電極の後方に配設されている特許請求の範囲第1項記載に係る発光素子の製造方法。

(3) 真空容器内に独立して電力印加できる2組の非対称平行平板電極が配設され、該真空容器外部にプラズマ閉じ込め制御用ソレノイドを備えてなる薄膜作製装置の前記電極のターゲット部側にグラファイトを載置し、炭化水素ガスと水素化ケイ素ガスとp型不純物ガスとを含む低圧の反応ガスを真空容器内でグロー放電させて分解ガスを重合させるプラズマ化学的蒸着法(CVD)を行い、これにより生成されたp型のアモルファス炭化ケイ素膜よりなる正孔注入層と、

前記薄膜作製装置の前記電極のターゲット部側

#### A. 産業上の利用分野

本発明は、アモルファス半導体よりなる発光素子およびその製造方法に関するものである。

#### B. 発明の概要

本発明は、発光層の両面に夫々正孔注入層及び電子注入層を積層してなる発光素子において、

スパッタ法により得られたアモルファス炭素系膜を発光層として用い、プラズマCVD法により得られたアモルファス炭化ケイ素膜を正孔及び電子の各注入層として用いることによって、

発光層の発光特性が良好であり、しかもこの特性を十分引出せるようにしたものである。

#### C. 従来の技術

従来、発光材料としては、発光ダイオードの材料であるGaAs, GaAsP, GaP, GaAlAs,

にグラファイトを載置し、低圧の水素ガスと炭化水素ガスを導入した真空容器内に電圧を印加して固体炭素系物質よりなるターゲットに水素ガスのエネルギー粒子を衝突させるスパッタ法を行い、これにより生成されたアモルファス炭素系膜よりなる発光層と、

前記薄膜作製装置の前記電極のターゲット部側にグラファイトを載置し、炭化水素ガスと水素化ケイ素ガスとn型不純物ガスとを含む低圧の反応ガスを真空容器内でグロー放電させて分解ガスを重合させるプラズマ化学蒸着法(CVD)を行い、これにより生成されたn型のアモルファス炭化ケイ素膜よりなる電子注入層とを順に積層することの特徴とする発光素子の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

$ZnSexTe_{1-x}$ ,  $Zn_xCd_{1-x}Te$ ,  $CdTe$  などがある。

#### D. 発明が解決しようとする課題

しかしながら、このような従来の発光材料にあつては、例えば、GaPではピーク波長(発光エネルギーがピークとなる波長)が698nm、光学的エネルギーギャップが1.76eVというように、ピーク波長、光学的エネルギーギャップは、その発光材料に固有のものである。このため発光素子としての発光特性を変えたいときは、所要の特性を有する発光材料を選択することが必要となり、とすると所要のピーク波長、光学的エネルギーギャップに由来する特性を得られない場合が生ずる問題点があった。

こうしたことからスパッタ法を利用してアモル

ファス炭素系物質を生成し、これを発光材料に適用することが検討されている。具体的にはこのアモルファス炭素系物質は、真空容器内で、基板温度を例えば250℃以下に保ち、且つグラファイトをターゲットとして用いると共に、例えば133.3 mPa $\sim$ 5 $\times$ 133.3 Paの水素ガス存在下で高周波電圧または直流電圧を印加してスパッタを行うことにより生成される。

このような物質よりなる発光材料は、大きな光学的エネルギーギャップを有する（耐熱的には250℃までそのギャップはほとんど変化しない）と共に任意の光学的エネルギーギャップ及び発光特性を、スパッタ条件のコントロールにより得られるため、要望に応じた材料が容易に得られるという利点がある。この発光材料よりなる膜は光学

場合、電子と正孔を発光層に注入する注入層が必要であり、この注入層としては、半導体化したp型、n型の上記のアモルファス炭素系物質を用いることが最良である。しかしながらこの物質を注入層として用いる場合、目標特性である $E_{go} > 2$  eV、 $\rho$ （抵抗率） $< 10^8 \Omega \cdot cm$ を有するp型、n型膜を作ることが非常に難しく、この問題点が上記のアモルファス炭素系物質の発光素子への適用を妨げている。

本発明の目的は、スパッタ法を利用して得たアモルファス炭素系物質の特性を十分に引き出すことのできる発光素子の製造方法を提供することにある。

E. 課題を解決するための手段

本発明は主に、真空容器内に独立して電力印加

的エネルギーギャップ（ $E_{go}$ ）の大小により強力なフォトルミネッセンス（PL）が観察される。第4図に $E_{go}$ とPLのピーク値との関係を示す。特に $E_{go}$ が3 eV程度の膜は青色発光することからアモルファスの特性を生かした大面積の青色発光パネルを実現させる可能性がある。更に種々の $E_{go}$ を選択することにより赤から青までの色をチューナブルに出す発光素子を作ることもしきる。また $E_{go}$ の大小によるPL強度についても室温観察で非常に強い発光を示し、大画面を有するフラットパネルディスプレイへと応用を広げることのできる発光素子材料（R、G、B三元色を作るもの）として有望なものである。

ところでこのような物質よりなる膜を発光層としたLED（Light Emitting Diode）を作る

できる2組の非対称平行平板電極が配設され、該真空容器外部にプラズマ閉じ込め制御用ソレノイドを備えてなる薄膜作製装置の前記電極のターゲット側にグラファイトを載置し、炭化水素ガスと水素化ケイ素ガスとp型不純物ガスとを含む低圧の反応ガスを真空容器内でグロー放電させて分解ガスを重合させるプラズマ化学的蒸着法（CVD）を行い、これにより生成されたp型のアモルファス炭化ケイ素膜よりなる正孔注入層と、前記薄膜作製装置の前記電極のターゲット側にグラファイトを載置し、低圧の水素ガスを導入した真空容器内に電圧を印加して固体炭素系物質よりなるターゲットに水素ガスのエネルギー粒子を衝突させるスパッタ法を行い、これにより生成されたアモルファス炭素系膜よりなる発光層と、前記薄

膜作製装置の前記電極のターゲット側側にグラファイトを載置し、炭化水素ガスと水素化ケイ素ガスとn型不純物ガスとを含む低圧の反応ガスを真空容器内でグロー放電させて分解ガスを重合させるプラズマ化学蒸着法(CVD)を行い、これにより生成されたn型のアモルファス炭化ケイ素膜よりなる電子注入層とを順に積層することを、その解決手段としている。

#### F. 実施例

以下、本発明に係る発光素子の製造方法の詳細を図面に基づいて説明する。

##### (第1実施例)

第1図は本実施例により製造された発光素子の実施例を示す構成図である。第1図中1は例えば $63\text{ cm}^2$ 程度の面積をもつガラス基板、2は酸化

すると共に11、12のソレノイドに交流電流を流し、このガスに高周波電源13、14により高周波電圧を印加し、グロー放電によって生成する分解ガスを電極が形成された基板15上にて重合させ、以ってp型のa-SiC膜を得る。即ち、このa-SiC膜はプラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)法により生成されたものである。続いて真空容器10を高真空にした後、この中にH<sub>2</sub>ガスを導入すると共にソレノイドに交流電流を流し、高周波電源13、14により高周波電圧を独立に印加して、カソード16、17上に置かれた固体炭素系物質例えばグラファイトよりなるターゲット18、19に水素ガスのエネルギー粒子を衝突させるスパッタ法を行い、これによりa-C:H膜を前記a-SiC膜上に積層生成

膜よりなる透明電極、3はB<sup>++</sup>をドーパントした30nm程度の厚さのp型のアモルファス窒化ケイ素膜(以下「a-SiC膜」という)よりなる正孔注入層、4は300nmの厚さのアモルファス炭素系膜(以下「a-C:H膜」という)よりなる発光層、5はP<sup>++</sup>をドーパントした50nm程度の厚さのn型のa-SiC膜よりなる電子注入層、6はアルミニウム電極である。

次に上記の発光素子の製造方法について第2図を参照しながら説明する。同図中10は真空容器であり、独立して電力印加できる2組の非対称平行平板電極と外部にプラズマ閉じ込め制御用ソレノイド11、12を備えている。先ずCH<sub>4</sub>、SiH<sub>4</sub>及びB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の混合ガスをH<sub>2</sub>ガスにより約10倍に希釈した反応ガスを真空容器10に導入

する。しかる後に真空容器10を再び高真空にし、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスの代わりにPH<sub>3</sub>ガスを用いた他は第1の成膜に適用した方法と同様にしてn型のa-SiC膜を得、その後このa-SiC膜上に電極膜を形成することによってp-i-n型の発光素子が得られる。なお第2図中20は磁気シールにより回転可能に設けられたヒータ付サセプタ、21、22はアノード、23はプラズマ整流板、24は可動プラズマ整流部である。

ここで第2図に示す装置を用いて発光素子を製造する場合の製造条件の3つの例(試料1~3)を以下に挙げる。

##### (1) 試料1について

###### a 正孔注入層

真空容器内ガス圧力

40Pa(0.3 Torr)

基板温度 200℃

アンモニアガス: SiH<sub>4</sub>ガス 1:1

B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス:  
(CH<sub>4</sub>ガス+SiH<sub>4</sub>ガス) 3:1000

ソレノイド交流電流 15 A

高周波電源電力 20 W  
(入力電極面積に対し0.25 W/cm<sup>2</sup>)

アンモニアガス: SiH<sub>4</sub>ガス 1:1

PH<sub>3</sub>ガス:  
(CH<sub>4</sub>ガス+SiH<sub>4</sub>ガス) 5.8:1000

ソレノイド交流電流 15 A

高周波電源電力 20 W  
(入力電極面積に対し0.25 W/cm<sup>2</sup>)

## (2) 試料2について

### b 発光層

真空容器内H<sub>2</sub>ガス圧力 66.7 Pa (0.5 Torr)

基板温度 100℃

ソレノイド交流電流 15 A

高周波電源電力 300 W

ターゲットの径 75 mm

### a 正孔注入層及び電子注入層

試料1と同じ条件で製造した

### b 発光層

真空容器内H<sub>2</sub>ガス圧力を40 Pa (0.3 Torr)

とした他は試料1と同じ条件で製造した

## (3) 試料3について

### c 電子注入層

真空容器内ガス圧力 40 Pa (0.3 Torr)

基板温度 200℃

### a 正孔注入層及び電子注入層

試料1と同じ条件で製造した

### b 発光層

真空容器内ガス圧力を13.3 Pa (0.1 Torr)

とした他は試料1と同じ条件で製造した

H膜は300℃以上に加熱されるとE<sub>g</sub>が低下し、かつ膜圧が小さくなるため、300℃程度が限界である。

以上の各試料1~3について波長とE<sub>L</sub>強度との関係を調べたところ第3図に示す関係が得られた。第3図実線①~③のグラフは夫々試料1~3に対応する。いずれの試料1~3も目視で十分観察できる発光を示し、十分な発光特性を有していることが判った。試験に用いた順方向バイアス電圧は5 Vであり、電流密度は200 mA/cm<sup>2</sup>であった。以上の実施例では、a-SiC膜としてE<sub>g</sub>が2.0 eV、ρが10<sup>-8</sup> Ω・cmのものを用いたが、E<sub>g</sub>が2.2 eVよりも大きく、ρが10<sup>-8</sup> Ω・cmよりも小さいものを用いれば発光特性は更に良くなる。また基板温度についてはa-C:H膜の耐熱性により制限されるが、a-C:

ところでp型のa-SiN膜、a-C:H膜及びn型のa-SiC膜を積層したp-i-n型セルを作った場合、a-C:H膜とa-SiC膜(p型またはn型)との接合はヘテロ接合となるから、その接合が良好になされるか否か、即ち注入層から発光層に正孔(電子)がうまく注入されるか否かが問題であったが、試料1~3についてダイオード特性を調べてみると、良好な特性を示し、接合が良好になされていることが判った。

## (第2実施例)

本実施例にあつては、第1図中の符号4は300 nmの厚さのアモルファス炭素系膜(以下「a

—C:Si,H膜」という)よりなる発光層となり、他の構成は第1実施例によるものと同様である。

次に本実施例の発光素子の製造方法について第2図を参照しながら説明する。同図中10は真空容器であり、独立して電力印加できる2組の非対称平行平板電極と外部にプラズマ閉じ込め制御用ソレノイド11, 12を備えている。先ずCH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>及びB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の混合ガスをH<sub>2</sub>ガスにより約10倍に希釈した反応ガスを真空容器10に導入すると共に11, 12のソレノイドに交流電流を流し、このガスに13, 14の高周波電源により高周波電圧を印加し、グロー放電によって生成する分解ガスを電極が形成された基板15上に重合させ、以ってp型のa-SiC膜を得る。即ち、

このa-SiC膜はプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法により生成されたものである。続いて真空容器10を高真空にした後、この中にH<sub>2</sub>ガスと炭化水素ガスを導入すると共にソレノイドに交流電流を流し、高周波電源13, 14により高周波電圧を独立に印加して、カソード16, 17上に置かれた固体炭素系物質例えばグラファイトよりなるターゲット18とシリコンよりなるターゲット19に水素ガスのエネルギー粒子を衝突させるスパッタ法を行い、これによりa-C:Si,H膜を前記a-SiC膜上に積層生成する。しかる後に真空容器10を再び高真空にし、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスの代わりにPH<sub>3</sub>ガスを用いた他は第1の成膜に適用した方法と同様にしてn型のa-SiC膜を得、その後このa-SiC膜上に

電極膜を形成することによってp-i-n型の発光素子が得られる。

ここで第2図に示す装置を用いて発光素子を製造する場合の製造条件の3つの例(試料1~3)を以下に挙げる。

#### (1) 試料1について

##### a 正孔注入層

真空容器内ガス圧力	40 Pa (0.3 Torr)
基板温度	250℃
アンモニアガス: SiH <sub>4</sub> ガス	1:1
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ガス: (CH <sub>4</sub> ガス+SiH <sub>4</sub> ガス)	3:1000
ソレノイド交流電流	15 A
高周波電源電力	20 W (入力電極面積に対し0.25 W/cm <sup>2</sup> )

##### b 発光層

真空容器内H <sub>2</sub> ガス圧力	66.7 Pa (0.5 Torr)
基板温度	250℃
ソレノイド交流電流	15 A
高周波電源電力	100 W
ターゲットの径	75 mm

#### c 電子注入層

真空容器内ガス圧力	40 Pa (0.3 Torr)
基板温度	250℃
アンモニアガス: SiH <sub>4</sub> ガス	1:1
PH <sub>3</sub> ガス: (CH <sub>4</sub> ガス+SiH <sub>4</sub> ガス)	5.8:1000
ソレノイド交流電流	15 A
高周波電源電力	20 W (入力電極面積に対し0.25 W/cm <sup>2</sup> )

#### (2) 試料2について

##### a 正孔注入層及び電子注入層

BEST AVAILABLE COPY

試料 1 と同じ条件で製造した

b 発光層

真空容器内 $H_2$ ガス圧力を $4.0\text{ Pa}$  ( $0.3\text{ Torr}$ )

とした他は試料 1 と同じ条件で製造した

(3) 試料 3 について

a 正孔注入層及び電子注入層

試料 1 と同じ条件で製造した

b 発光層

真空容器内ガス圧力を $13.3\text{ Pa}$  ( $0.1\text{ Torr}$ )

とした他は試料 1 と同じ条件で製造した

以上の各試料 1 ~ 3 について波長と $E_L$ 強度との関係を調べたところ上記第 1 実施例と全く同様に第 3 図に示す関係が得られた。第 3 図実線① ~ ③のグラフは夫々試料 1 ~ 3 に対応する。いずれの試料 1 ~ 3 も目視で十分観察できる発光を示し、

-SiC 膜 (p 型または n 型) との接合はヘテロ接合となるから、その接合が良好になされるか否か、即ち注入層から発光層に正孔 (電子) がうまく注入されるか否かが問題であったが、試料 1 ~ 3 についてダイオード特性を調べてみると、良好な特性を示し、接合が良好になされていることが判った。

G. 発明の効果

本発明によれば、スパッタ法により得られた a-C:H 膜又は a-C:Si, H 膜を発光層として用いているため、大きな光学的エネルギーギャップを有すると共に発光特性をスパッタ条件を変えることによりコントロールできるから要望に応じた発光層が容易に得られる。そしてプラズマ CVD 法により得られた a-SiC 膜を正孔及び電

十分な発光特性を有していることが判った。試験に用いた順方向バイアス電圧は  $5\text{ V}$  であり、電流密度は  $200\text{ mA/cm}^2$  であった。以上の実施例では、a-SiC 膜として  $E_{go}$  が  $2.0\text{ eV}$ 、 $\rho$  が  $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$  のものを用いたが、 $E_{go}$  が  $2.2\text{ eV}$  よりも大きく、 $\rho$  が  $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$  よりも小さいものを用いれば発光特性は更に良くなる。また基板温度については a-C:Si, H 膜の耐熱性により制限されるが、a-C:Si, H 膜は  $350^\circ\text{C}$  以上に加熱されると  $E_{go}$  が低下し、かつ膜圧が小さくなるため、 $300^\circ\text{C}$  程度が限界である。

ところで p 型の a-SiN 膜、a-C:Si, H 膜及び n 型の a-SiC 膜を積層した p-i-n 型セルを作った場合、a-C:Si, H 膜と a

子の注入層として用いているため、発光層と注入層とがヘテロ接合により結合されていても電子及び正孔がうまく発光層に注入されると共に、光学的エネルギーギャップ及び抵抗率について目標特性を満足する注入層を容易に作り出すことができるから、これにより a-C:H 膜即ち発光層の特性を十分に引き出すことができ、実用価値の高い発光素子を得ることができる。

また、真空容器の内部に可動プラズマ整流部を、外部にプラズマ閉じ込め制御用ソレノイドを配置したことにより、薄膜の安定した成膜が可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例に係る発光素子を示す構成図、第 2 図は発光素子の薄膜作製装置を示す

BEST AVAILABLE COPY



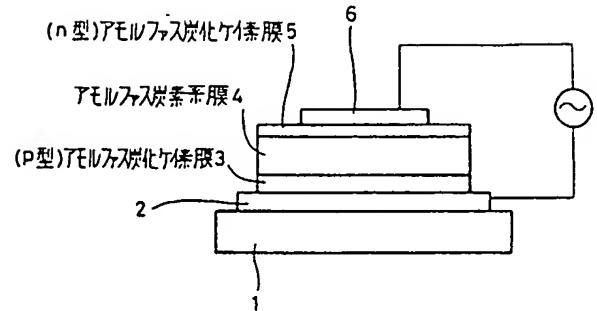
概略図、第3図はダイオードの発光特性を示す特

性図、第4図はアモルファス炭素系膜のE<sub>o</sub>とP

Lとの関係を示す特性図である。

3…(p型)アモルファス炭化ケイ素膜、4…  
アモルファス炭素系膜、5…(n型)アモルファ  
ス炭化ケイ素膜、10…真空容器、11、12…  
プラズマ閉じ込め制御用ソレノイド、18、19  
…ターゲット。

第1図  
実施例の構成図

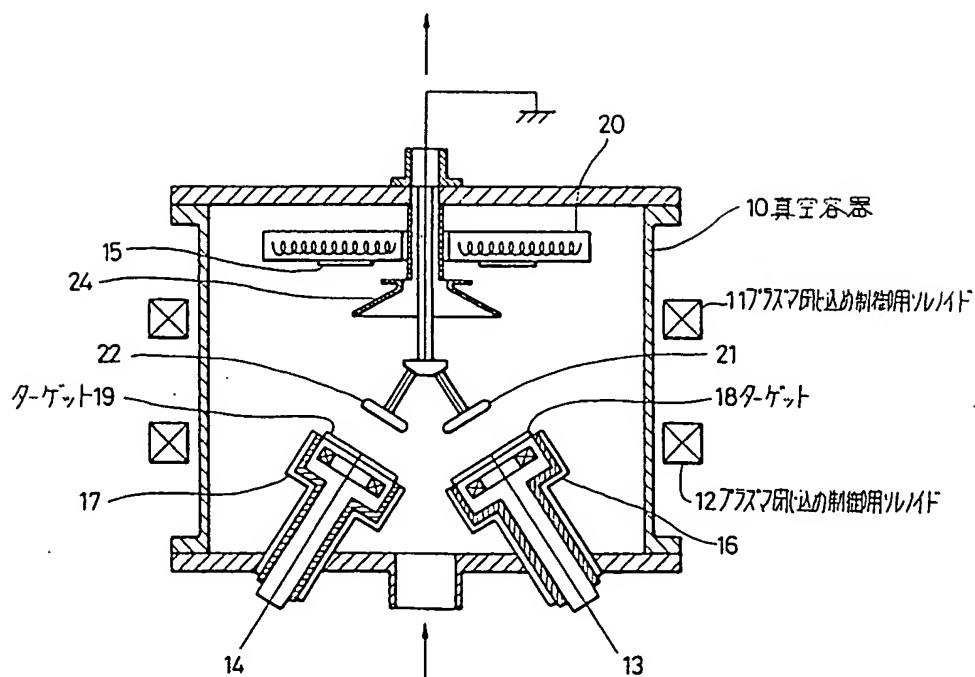


代理人 志賀富士弥



外2名

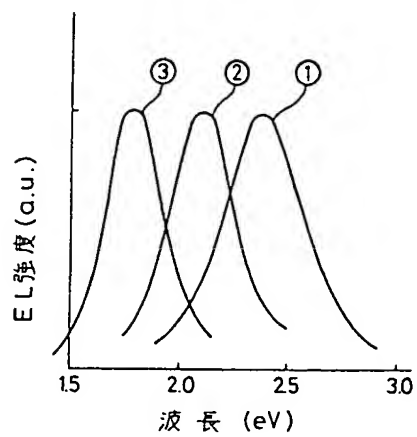
第2図  
薄膜作製装置の概略図



BEST AVAILABLE COPY

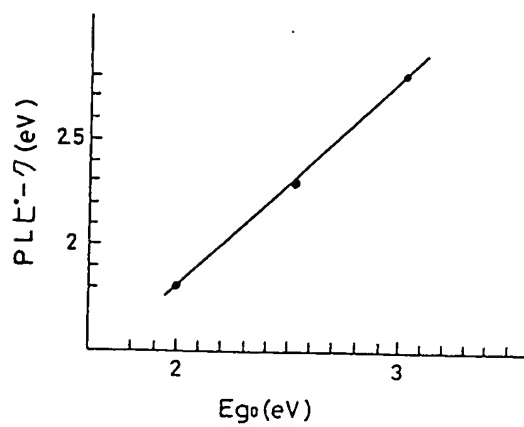
### 第 3 図

ダイオードの発光特性図



### 第 4 図

アモルファス炭素系膜の  $E_g$  と PL との関係図



BEST AVAILABLE COPY